

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 620 971 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94103450.6**

51 Int. Cl.⁵: **A01N 43/707, A01N 25/04,**
//(A01N43/707,25:04)

22 Anmeldetag: **07.03.94**

30 Priorität: **22.04.93 DE 4313093**

71 Anmelder: **Stefes Pflanzenschutz GmbH**
Ottostrasse 5
D-50170 Kerpen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.94 Patentblatt 94/43

72 Erfinder: **Müller, Jacki**
Im Grisfeld 36
D-50374 Erftstadt (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

74 Vertreter: **Flaccus, Rolf-Dieter, Dr.**
Patentanwalt
Sperlingsweg 32
D-50389 Wesseling (DE)

54 **Metamitron enthaltende wässrige Formulierungen.**

57 Es werden wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron beschrieben, welche durch Feinstvermahlung mittels Kolloidmühlen hergestellt werden und gegenüber konventionell produzierten Pulvern oder Granulaten eine verbesserte Wirksamkeit aufweisen.

EP 0 620 971 A1

Die Erfindung betrifft kostengünstig herstellbare, wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron, die eine gegenüber konventionell produzierten Pulvern oder Granulaten verbesserte Wirksamkeit aufweisen, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Metamitron (3-Methyl-4-amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on) ist ein seit Jahren eingesetztes selektives Rübenherbizid.

Die bisher eingesetzten Formulierungen sind wasserdispergierbare Pulver (WP) und wasserdispergierbare Granulate (WDG).

Auch die bisher zugelassenen Metamitron-Mischpräparate sind alle Festformulierungen entweder als Pulver oder als Granulate.

Die dispergierbaren Pulver waren lange Zeit weit verbreitet in der Pflanzenschutzbranche. Ihr entscheidender Nachteil: Die relativ schlechte Dosierbarkeit in Verbund mit einer in der Natur der Formulierung begründeten Tendenz zur Staubbildung brachten ihnen trotz niedriger Herstellungskosten nie einen entscheidenden bzw. hohen Stellenwert in der Palette der Formulierungen.

Die WDG's stäuben kaum im Gegensatz zu den Pulvern und sind wegen ihrer Fließfähigkeit auch leicht zu dosieren. Ihr Nachteil besteht jedoch in der kostenintensiven Herstellungsart und in der relativ groben Vermahlung der Aufschlämmung (slurry) vor der eigentlichen Granulierung.

Ein Vorteil beider Formulierungen ist eine möglichst hohe Konzentrierung des Wirkstoffes bis zu praxisgerechten 70 Gewichtsprozenten, bedingt durch die relativ hohe Aufwandmenge, die zur guten Unkrautvernichtung notwendig ist.

Der Formulierungstyp eines Suspensionskonzentrates auf Wasserbasis schied offenbar aus, da der Wirkstoff zu ca. 1,9 g/l in Wasser löslich ist.

Für den Fachmann gilt eine Löslichkeit von ca. 0,2 g/l als kritische Grenze, da bei Löslichkeiten über diesem Wert mit einem Kristallwachstum zu rechnen ist, das durch Sedimentation der gewachsenen Kristalle zu einer instabilen Formulierung führt.

Darüber hinaus können durch Wachstum gebildete Kristalle in der Formulierung zur Verstopfung der Filter und der Düsen während der Applikation führen, die zu einer ungleichmäßigen Ausbringung führen oder die Ausbringung sogar unmöglich machen.

Ein weiterer kritischer Punkt bei der Herstellung einer wäßrigen Metamitron-Formulierung ist die rasche Photolyse von in Wasser gelöstem Metamitron, bedingt durch seine relativ starke UV-Absorption bei 330 nm.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine Formulierung bereitzustellen, die die aufgeführten Nachteile überwindet.

Diese Aufgabe wird gelöst durch wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron gemäß Hauptan-

spruch. Die Unteransprüche betreffen besonders bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes.

Die Erfindung betrifft somit wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Feinstvermahlung mittels Kolloidmühlen herstellbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 19.

Überraschenderweise und für den Fachmann nicht voraussehbar ist jedoch, daß der rüben selektive Wirkstoff Metamitron sehr wohl als sehr stabiles Suspensionskonzentrat auf Wasserbasis in einer adäquaten Konzentration von 400-800 g/l herzustellen ist. Bevorzugt wird ein Metamitron-Gehalt von 600-750 g/l. Ganz besonders geeignet ist eine Konzentration von 700 g/l.

Durch Zuhilfenahme von ausgewählten Dispergiemitteln, die zum Teil auch als Stabilisatoren fungieren, ist es möglich geworden, flüssige, wäßrige, Metamitron enthaltende herbizide Präparate zu formulieren.

Als Tenside sind diejenigen aus den Gruppen der ethoxylierten, ggf. phosphatgruppenhaltigen Tristyrylphenole, ethoxylierte und/oder propoxylierte, ggf. phosphatgruppenhaltige Alkyl(C₈-C₂₄)-phenolen oder Ligninsulfonatsalze geeignet. Besonders eignen sich als Tenside solche, welche alpha-(p-Nonylphenyl)-omega-hydroxy-poly(oxypropylen)-Blockpolymer mit Poly(oxyethylen), mit Polyoxypropylen- bzw. Polyoxyethylen-Gehalt von 10-80 mol, vorzugsweise 10-70 mol, weiter bevorzugt 10-50 mol, und einem Molekulargewicht von 1000-10000, vorzugsweise 1000-7200, enthalten.

Ebenfalls mit Vorteil ist eine Mischung verwendbar, die alpha-(p-Nonylphenyl)-hydroxy-polyoxyethylen mit durchschnittlich bis zu 70 mol Ethylenoxid und Polyoxypropylen-Blockpolymer mit Polyoxyethylen mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 10000 oder alpha-(p-Nonylphenyl)-omega-hydroxy-polyoxypropylen-Blockpolymer mit einem mit Polyoxypropylen-Gehalt von 10-60 mol, einem Polyoxyethylen-Gehalt von 10-80 mol und einem Molekulargewicht von 1000-7200 enthalten.

Eine weitere Ausführungsform enthält phosphatgruppenhaltige Tenside, die Mono- oder Diphosphorsäureester des alpha-(p-alkylphenyl)-hydroxy-polyoxypropylen-polyoxyethylen alleine oder in Mischung untereinander und/oder im Gemisch mit dem unveresterten Tensid enthalten.

Vorzugsweise liegt der pH-Wert der Formulierung zwischen 2 und 7. Besonders geeignet ist ein pH-Wert der Formulierung zwischen 4,5 und 6.

Der pH-Wert der wässrigen Suspensionskonzentrate kann durch den Zusatz von sauren Salzen, vorzugsweise Ammoniumchlorid oder Ammoniums-

ulfat, oder durch die Zugabe von Säuren, insbesondere Essigsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure eingestellt werden.

Durch den Zusatz von sauren Netz- bzw. Dispergiermitteln kann in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung der pH-Wert der Erfindung eingestellt werden. Dabei eignen sich bevorzugt phosphatgruppenhaltige Tenside der vorstehend genannten Zusammensetzung, welche beispielsweise alpha-(p-Nonylphenyl)-omega-hydroxy-polyoxypropylen-polyoxyethylen-dihydrogenphosphat bzw. -monohydrogenphosphat, vorzugsweise in Form der Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Monoethanolamin-, Kalium- und Natriumsalze der Ester enthalten.

Eine bevorzugte Ausführungsform weist einen Polyoxyethylengehalt ≤ 30 mol auf, vorteilhaft können ionische Tenside wie Alkyl(C₈-C₂₄)-benzolsulfonate zugesetzt werden.

Vorzugsweise liegt in den wäßrigen Suspensionskonzentraten von Metamitron der Gehalt der sauren Netz- bzw. Dispergiermittel zwischen 0,5 und 20 g/l, ganz besonders zwischen 1,0 und 10 g/l.

In einer Ausführungsform erfolgt ein Zusatz von Frostschutzmitteln von 10 bis 80 g/l, wobei sich außergewöhnlich gute Ergebnisse bei einem Gehalt von 30 bis 50 g/l erzielen lassen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden vornehmlich Diethylenglykol oder Propandiol eingesetzt. Weitere Diole, beispielsweise 2-Methyl-2,4-pentandiol, können ebenfalls mit Vorteil eingesetzt werden.

In Verbindung mit den allgemein bekannten, kostengünstigen und verbreiteten Verfahren zu Herstellung von Suspensionskonzentraten ist es außerdem gelungen, einen sekundären, nicht zu vernachlässigenden Effekt der Wirksamkeitssteigerung im Mittel um ca. 3% Punkte zu erzielen.

Bei einer nach dieser Art hergestellten Metamitron-Formulierung konnte nach einem Jahr Lagerung im intensiven Tageslicht kein photolytischer Abbau nachgewiesen werden.

Die kumulierte mittlere Teilchengröße liegt nach diesem Herstellungsverfahren bei etwa 2 Mikrometer. Nach der simulierten Lagerung über 2 Jahre (durch einen im CIPAC Handbook beschriebenen Lagertest über 14 Tage bei 54 Grad Celsius) ist der mittlere Teilchendurchmesser nach 3 Wochen auf nur etwa 3 Mikrometer angewachsen.

Der geringe mittlere Teilchendurchmesser von 2 bis 3 Mikrometer im Vergleich zu den Werten von Pulver- und Granulat-Formulierungen von etwa 10 bis 20 Mikrometer ist vermutlich verantwortlich für die bessere Wirkstoffaufnahme bei der Applikation im Nachlaufverfahren und somit für eine gesteigerte Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Feinstvermahlung mittels Kolloidmühlen herstellbar sind.
2. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Metamitrongehalt von 400-800 g/l.
3. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Metamitrongehalt von 600-750 g/l.
4. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische und/oder anionische Tenside zugesetzt werden.
5. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside aus den Gruppen der ethoxylierten, gegebenenfalls Phosphatgruppen enthaltenden Tristyrylphenole, ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkyl-(C₈-C₂₄)phenole oder Ligninsulfonatsalze gewählt sind.
6. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid alpha-(p-alkyl(C₈-C₂₄)phenyl)-omega-hydroxy-polyoxypropylen)-Blockpolymer mit Poly(oxyethylen) zugesetzt ist.
7. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid alpha-(p-Nonylphenyl)-omega-hydroxy-polyoxypropylen-Blockpolymer mit Polyoxyethylen, mit einem Polyoxypropylen- bzw. Polyoxyethylen-Gehalt von 10-80 mol, vorzugsweise von 10-70 mol, weiter bevorzugt 10-50 mol und einem Molekulargewicht von 1000-10000, vorzugsweise 1000-7200, zugesetzt ist.
8. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß der PH-Wert der Formulierung zwischen 2 und 7, vorzugsweise zwischen 4,5 und 6, liegt.
9. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch den Zusatz von sauren Salzen oder durch die Zugabe von Säuren eingestellt ist.

10. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von alpha-(p-Nonylphenyl)-omega-hydroxy-polyoxyethylen-polyoxypropylen mit seinen Dihydrogenphosphat- und/oder Monohydrogenphosphatestern und/oder den entsprechenden Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Monoethanolamin-, Kalium- und Natriumsalzen der Phosphatester zugesetzt ist. 5 10
11. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch den Zusatz von Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat eingestellt ist. 15
12. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch den Zusatz von Essigsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure eingestellt ist. 20
13. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch den Zusatz von sauren Netz- bzw. Dispergiemitteln eingestellt ist. 25
14. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch den Zusatz von als Phosphatester vorliegenden Tensiden eingestellt ist. 30 35
15. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der sauren Netz- bzw. Dispergiemittel zwischen 0,5 und 20 g/l liegt. 40
16. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der sauren Netz- bzw. Dispergiemittel zwischen 1,0 und 10 g/l liegt. 45
17. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-16, gekennzeichnet durch den Zusatz von Frostschutzmitteln oder Diolen von 10 bis 80 g/l, vorzugsweise 30 bis 50 g/l. 50
18. Wäßrige Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-17, dadurch gekennzeichnet, daß Diethylenglykol, Propan-1,2-diol oder 2-Methyl-2,4-pentandiol zugesetzt ist. 55
19. Verfahren zur Herstellung wäßriger Suspensionskonzentrate von Metamitron nach einem der Ansprüche 1-18, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Feinstvermahlung mittels Kolloidmühlen hergestellt werden.
20. Verfahren zur Herstellung wäßriger Suspensionskonzentrate von Metamitron nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Feinvermahlung ein mittlerer Teilchendurchmesser von $\leq 3 \mu\text{m}$ erzielt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3450

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	C.R.WORTHING 'The Pesticide Manual, 9th Edition' 1991, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, FARNHAM, SURREY, GB * Seite 559 *	1,8	A01N43/707 A01N25/04 //(A01N43/707, 25:04)
A	DE-A-22 24 161 (BAYER) * Seite 5, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 13; Ansprüche *	1-5	
A	EP-A-0 082 437 (A.NATTERMANN & CIE) * Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 26 * * Ansprüche; Beispiel 1 *	1	
A	GB-A-1 561 605 (CIBA-GEIGY) * das ganze Dokument *	1-5,8,9, 12,15-18	
A	EP-A-0 257 533 (HOECHST)		
A	EP-A-0 163 598 (CIBA-GEIGY)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 514 768 (HOECHST)		A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlussdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. Juli 1994	Fletcher, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			